

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

4、E 5793-01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080494

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl. C25D 3/38
C25D 7/12
H01L 21/288
// H01L 21/3205

(21)Application number : 10-249453

(71)Applicant : EBARA CORP
EBARA UDYLITE KK

(22)Date of filing : 03.09.1998

(72)Inventor : NAGAI MIZUKI
HONGO AKIHISA
ONO KANJI
ISHII KAZUO
KIMIZUKA RYOICHI
MARUYAMA EMI

(54) PLATING SOLUTION FOR COPPER DAMASCENE WIRING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently apply copper plating on fine grooves and pores without requiring special machines and equipment by specifying the concns. of copper sulfate, sulfuric acid and a chlorine ion and moreover incorporating a specified sulfur compd. therein by specified blending quantity in accordance with the ratio of sulfuric acid/copper sulfate pentahydrate.

SOLUTION: A copper plating soln. for copper damascene wiring in which the concn. of copper sulfate is controlled to 4 to 200 g/l, the concn. of sulfuric acid is controlled to 10 to 200 g/l, and the concn. of a chlorine ion is controlled to 0 to 100 mg/l is moreover blended with a sulfur compd. by 0.14 to 70 μ mol/ l in the case the ratio of sulfuric acid/copper sulfate pentahydrate is 1 and by 0.14 to 150 μ mol/l in the case of 1. As this sulfur compd. alkylene polysulfide compd. expressed by the formula of Y-(S)_n-L-X [L is a lower alkyl group, an alkoxyl group, a hydroxyl group or a 1 to 6C alkylene group substitutable with a halogen atom, X is H, a-SO₃M group, a-PO₃M group (M is H, an alkali metal atom or an amino group), Y is an alkylamino carbothio group or the like, and (n) is the integer of 1 to 5] or the like is preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80494

(P2000-80494A)

(23) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

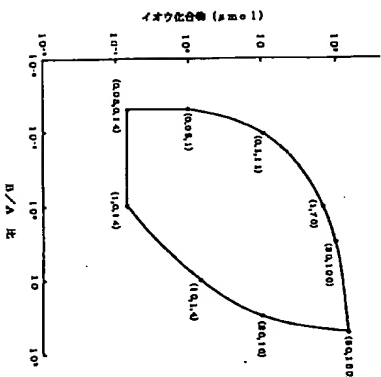
(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F 1	C 2 5 D	3/38	7/12	H 0 1 L	21/288	# H 0 1 L	21/3205	F 1	C 2 5 D	3/38	7/12	H 0 1 L	21/288	M	5 F 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の款 4 O L (全 7 項)

(21) 出願番号	特開平10-249453	(71) 出願人	000000229	(71) 出願人	株式会社荏原製作所	(71) 出願人	000120386	(72) 発明者	荏原 雄樹	(74) 代理人	100086324	伊理士 小野 信夫

図表頁に続く

(57) 【要約】
 【課題】 特別の機械あるいは電気的設備を必要とせず、微細な溝あるいは孔に対し、気泡の発生を防ぎながら、効率よく銅めっきを行うことのできる銅ダマシン配線用めっき液を提供すること。
 【解決手段】 硫酸銅濃度が4 g/l〜200 g/l、硫酸濃度が10〜200 g/lおよび塩素イオン濃度が0〜1000 mg/lであり、必要によりオキサ系化合物および高分子化合物を含有する銅ダマシン配線用めっき液。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫酸銅濃度が4 g/l〜200 g/l、硫酸濃度が10〜200 g/lおよび塩素イオン濃度が0〜1000 mg/lであることを特徴とする銅ダマシン配線用めっき液。

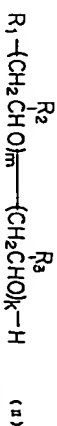
【請求項2】 更にイオキシ化合物を含有し、イオキシ化合物の配合量が、硫酸/硫酸銅五水塩の比が1以下の場合は、0.14〜7.0 mol/lであり、硫酸/硫酸銅五水塩の比が1以上の場合は、0.14〜1.50 mol/lである請求項第1項記載の銅ダマシン配線用めっき液。

【請求項3】 イオキシ化合物が次の式 (1)

【化1】



【式中、Lは低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸



【式中、R₁は、炭素数8から25の高級アルキル基の残基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルフェニル基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルエーテル基、炭素数2から4のアルキルアミンの残基または水酸基を示し、R₂およびR₃は、水素原子またはメチル基を示し、mおよびnは1から100の整数を示す】で表される高分子化合物を含有する請求項第2項または第3項記載の銅ダマシン配線用めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、銅ダマシン配線用めっき液に関し、更に詳細には、半導体ウエハー面に形成される銅または低級アルキル基が1.0 μm以下で、アスペクト比が0.1から5.0程度である配線溝ないし配線孔に、電気めっきにより銅を埋め込むことのできる銅ダマシン配線用めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体ウエハー面に形成される配線パターン用の配線材料としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が用いられていた。しかしながら、配線パターンの集積密度が高くなるにつれて電流密度が増加し、温度上昇やこれに伴う膨張力が生じる。そして、これらの現象は配線材料として利用されたアルミニウムやアルミニウム合金にストレスやクラックを生じ、クラックや剥離を生じ、このような問題を回避する手段として、配線材料であるアルミニウム等への銅の添加や、高融点金属との積層化が行われているが、十分なものとはいえなかった。

【0003】 そこで、通電による発熱を抑制するため、

基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1から6のアルキル基を示し、Xは水素原子、-SO₂、M基または-PO₃M基（ここで、Mは水素原子、アルカリ金属原子またはアミノ基を示す）を示し、Yはアルキル、アルコキシまたは、次の基

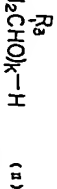
【化2】



（ここで、L^{*}は低級アルキル基、低級アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1から6のアルキル基を示し、Xは-SO₂M基または-PO₃M基（Mは前記した意味を有する）を示し、nは1〜5の整数を示す】で表される多価化アルキル化合物である請求項第2項記載の銅ダマシン配線用めっき液。

【請求項4】 更に、次の式 (11)

【化3】



【0004】 従来、半導体ウエハー面に形成された配線溝にアルミニウム等を埋め込むために行われる方法（以下、「ダマシンプラント」としては、スバクタリング成膜とタスキカルドライエッチングを組み合わせて用いる方法がとられてきた。しかし、この方法は、スバクタリング成膜でアスペクト比（深さと直径または幅の比）の高い配線用の溝または孔への金属の充填、埋込が困難であり、また、銅や銅合金に対するケミカルエッチングも技術的に確立されていないという問題点があり、実用化は困難であると判断されるものである。

【0005】 一方、ダマシンプラントにおける微細な配線溝や配線孔への金属の埋込方法としては、CVD法が知られているが、この方法は析出金属中に有機原料由来の炭素の混入が避けられないという欠点のあるものである。

【0006】 このように、従来のダマシンプラントは、高集積度を目的として銅または銅合金を利用する場合には適用することができず、銅の手法の開発が求められていた。

【0007】 最近、銅または銅合金を半導体ウエハー上の配線溝に埋め込む方法（以下、「銅ダマシンプラント」として、めっき法が注目されている。銅の電気めっき法は、プロセスコストが低く、成膜速度が速いという長所もあるが、その反面、電解中に気泡が発生することがあり、この気泡が電解面に付着したままになった場合には、この部分がボイド（空孔）になってしまうと

という問題があった。

【00008】この解電気めつき法での気泡の問題に対しては、これを電所面から取り除くための種々の機械的あるいは電気的方法が検討されているが、気泡が発生する部分が前記したようなアスベクト比が高く、しかも、その幅または径が、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の薄または孔であるため、気泡を完全に取り除くことは困難であるといわざるを得ない。

【00009】更に、めっき液組成によつても、気泡が特に発生しやすい場合があり、ある浴ではうまく行く機械的あるいは電気的方法であっても他の浴では必ずしもうまく行くとは限らず、信頼性の面で問題が生じるおそれもあった。

【00010】
 【発明が解決しようとする課題】従って、特別の機械あるいは電気的設備を必要とせずに、微細な溝あるいは孔に対して、気泡の発生を妨げながら効率よく組み立てを行うことのできる銅ダマシン配管用めつき液の提供が求められていた。

【00011】
 [課題を解決するための手段] 本発明者は、銅アセチレン法に適用した銅めっき浴について鋭意検討した結果、主要構成成分である硫酸銅、硫酸および塩素イオン濃度を一定の範囲と一定の酸性銅めっき浴は気泡の発生が少なく、しかも一回りよくアスベクト比の高い微小銅板が析出の中に銅板度を析出することが可能なことを見出し

【0012】また、添加剤としてイオウ系化合物を添加し、その濃度を硫酸／硫酸銅五水塩の比に応じて選択することにより、より好ましい銅ダマジン法に適した銅めっき浴となることを見出した。

【0013】すなわち本発明は、硫酸銅濃度が4g/l～200g/l、硫酸濃度が10～200g/lおよび塩素イオン濃度が0～100mg/lであることを特徴とする銅ダメージ耐性銅めっき液を提供するものである。

る。
[0014] また本発明は、更にイオウ系化合物を含有し、イオウ系化合物の配合量が、硫磺/硫磺銅五水塩の比が1以下の場合、0.05~10mg/lであり、硫磺/硫磺銅五水塩の比が1以上の場合、0.1~50mg/lである上記の銅ダブリン配製用銅めっき液を提供するものである。

【0015】
【発明の実施の形態】本発明の銅ゲルゲン配線用銅めっき液は、その基本構成成分として硫酸銅、硫酸および通常塩素イオンを含む、これら各成分の濃度は、硫酸銅濃度が4g/l〜200g/l、硫酸濃度が10〜200g/l、塩素イオン濃度が0〜100mg/lである。

る。また、浴中の硫酸/硫酸銅正水塩の比（以下、「B/A比」という）は、0.1から2.5程度であり、0.2から5程度が特に好ましい。

【0016】また、本発明の銅ダブジン配換用銅めっき液（以下、「銅ダブジンめっき液」という）には、添加剤としてイオウ系化合物を配合することができる。このイオウ系化合物の例としては、次の式（1）



〔式中、 L は低級アルキル基、低級アルコキシ基、水素基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数 I から6のアルキレン基を示し、 X は水素原子、 $-\text{SO}_2$ 、 M 基または $-\text{PO}_3\text{M}$ 基（ここで、 M は水素原子、アルカリ金属原子またはアミノ基を示す）、 Y はアルキル、ミノカルボチオ基または、次の基

【化5】

(ここで、 L は低級アルキル基、 X は高級アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1から6のアルキル基を示し、 X' は $-\text{SO}_3\text{M}$ 基または $-\text{PO}_3\text{M}$ 基 (M は前記した意味を有する) を示し、 n は1~5の整数を示す) で表される多環化アルキレン化合物が挙げられる。

【0017】このイオウ系化合物は、析出物を密着化させる作用を有するものであり、その具体例としては、N、N-ジメチルジチオカルバミルプロピルスルホン酸、C-エチル-S-(3-プロピルスルホン酸)-ジチオカルボネート、ビス-(スルホプロピル)ジスルフィド等、やそれらの塩を挙げることができる。

【0018】イオノ系化合物の銅ダズンめっき液への添加量は、銅ダズンめっき液の硫酸/硫酸銅の比に依り定めて定まる必要がある。具体的には、 B/Al が1以下の場合、 $0.14 \sim 70 \mu\text{mol/l}$ であり、 B/Al が1以上の場合、 $0.14 \sim 150 \mu\text{mol/l}$

1) とする。このとき、 ΔH は負である。イオノパは古くから知られており、 ΔH は ΔH の対称性に於ては、イオノパの通入 ΔH である。すなわち、イオノパは化学物質の添加 (ΔH mol) がある。すなわち、イオノパを添加した場合、次の 9 個の ΔH の値を算出する。イオノパを添加した場合、次の 9 個の ΔH の値を算出する。

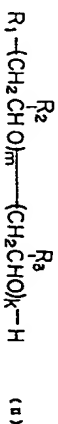
ΔH (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)
0.05, 0.1, 1.4	0.05, 0.1, 1.4	0.05, 0.1, 1.4
1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0
0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0
1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0
0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0
1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0
0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0
1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0	1.1, 1.1, 1.7, 0
0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0	0, 1.1, 1.7, 0

1.4) で得られる ΔH の対称性に於ては、イオノパである。

【0019】更に、本発明の銅ゲルマニウム配炭素銅めっき液には、添加剤として高分子系有機添加剤を配合することができる。高分子系有機添加剤の例としては、次の式 (11)

【化6】

(式中、R₁は、炭素数8から25の高級アルキールの炭素数1から25のアルキル基を有するアルキル



炭素数1から25のアルキル基を有するアルキル 05 が可能となる

フェニールの炭基、炭素数1から25のアルキル基を有するアルキルシアフトールの炭基、炭素数3から22の脂肪族アミドの炭基、炭素数2から4のアルキルアミンの炭基または水炭基を示し、 R_2 および R_3 は、水素原子またはメチル基を示し、 m および n は1から100の整数を示す）で表される高分子化合物を挙げることができる。

【0020】この高分子系有機添加剤は、銅の析出電位を分極し、銅の析出を抑制する作用を有するものであり、その具体例としては、PFC、PEGあるいはそれらのランダムまたはブロック重合ポリマーあるいはそれらの誘導体等のポリエーテル類が挙げられる。

【0021】この高分子系有機添加剤は、銅ダマシンの
つき液に対し、10mg/1から5g/1程度添加さ
る。

[0022] 本発明の縮ダマシめつき液には、更に、エチレンジン系化合物、フタロジニジン系化合物、ポリリン酸、ポリベンジルエチレンミンなどのポリアルキレンミンおよびその誘導体、N-環置換炭素化合物などのチオ尿素誘導体、フェノサナニブ、サフニブ、ソナフトール、ジエチルサルファイド、フェノ

ル、ジメチルチオラフニン、ジメチルアニンなどのチオラフニン化合物、ポリエピクロロヒドリンおよびその誘導体、チオラフニン等のチオラフニンアノニウム化合物、チオラフニンミド、プロピルアミン、ポリチオラフニン酸アミなどのアミノ類等の含窒素化合物を添加することである。この含窒素化合物は、鋼の析出を抑え、析出物の平坦化作用を有するものである。

【0023】この含塩素化合物は、好ましくは銅タマツめっき液に対し、 0.01 m g/l から 100 m g/l 程度添加される。

【0024】以上説明した本発明の銅ダマツツめっきを用いて、半導体ウエハー面に形成される銅めっきは厚 $1.0\mu\text{m}$ 以下、通常は 0.1 から $0.2\mu\text{m}$ 程度でアセツベンツ比が 0 、から 50 程度である配線層ないし配線孔内に銅めっきを行い、ここに銅を埋め込むには、銅の機械めっきあるいは電気めっきを必要とせず、通常の酸銅めっきに準じてめっき操作を行えばよい。

【0025】具体的には、15から35℃程度の温度で、一般の直流電源により、 $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度、好ましくは 0.1 から $3\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度でめっき操作を行えばよい。なお、この場合、振度、ポンプ等を利用した品物の強制や液の操作を採用することが好ましい。また、めっき時間としては、例えば、たばはが $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 程度、アスベクトは $1\sim 5$ 程度

$$\text{R}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CHO})_k-\text{H} \quad (n)$$

【0026】 以上のように、本発明の銅タングステン合金を用いることにより、極めて微少で、アスペクト比の高い微小孔および微小孔の内壁まで均一に銅金属を析出させることが可能になり、めっき、化学機械研削（CMP）を施すことにより、半導体ウエハー面上の微細配線溝ないし配線孔を形成することが可能となる。

[0027]

【実施例】次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等に何ら制約されるものではない。

【0028】実施例 1
下に示す組成で硫黄銅めっき浴を調製した。この硫黄銅めっき浴を用い、下記条件で、Cuスポンジによる電化した孔径0.2 μ m、深さ0.4 μ mの微孔中を、するS1ウエハー板（試料）をめっき処理した。

【0029】この結果、外観が半光沢状の銅皮膜が得られ、微孔部分を切断し、その穴埋め性を評価したところ、十分に埋まっておらず良好であった。また、引出物（銅皮膜）の抵抗率（ ρ ）を測定したところ、 $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であった。なお、この場合の平面部の銅めき皮膜の厚さは約 1000 nm であった。

【0030】（めっき浴組成）	23.0 R/l
硫酸銅五水塩	5.0 R/l
硫 酸	0.22
0 (B/A比	4.0 m R/l
塩素イオン	0.5 m R/l
イオン系化合物 ¹⁾	

1) 次の式で表されるイオン系化合物：

5 [0031]
 [47]

$$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}(\text{H}_3)_2)-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{SO}_2\text{Na}$$

【0032】（めっき条件）
 浴 温 25℃
 電流密度 1 A/dm²
 めっき時間 5分間

【0033】実施例 2

5 下記組成の融け銅めっき液を用いて、下記めっき条件で
実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき
後の外観は半光沢状であり、微孔部分の穴通りは良
であった。また、抵抗率は $1.95 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。
なお、平面部の銅めっき皮膜の厚さは約 1000 nm であった。

【0034】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 20g/l
 酸 200g/l
 (B/A比 10)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 30mg/l

1) 実施例1で用いたものと同じ

【0035】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 1A/dm²
 めっき時間 5分間

【0036】実施例 3

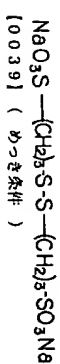
下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は1.8μΩ・cmであった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約800nmであった。

【0037】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 120g/l
 酸 120g/l
 (B/A比 1)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物²⁾ 2mg/l
 ポリエチレングリコール6000 0.1g/l

2) 次の式で表されるイオウ系化合物

【0038】



【0039】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 2A/dm²
 めっき時間 2分間

【0040】実施例 4

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は1.9μΩ・cmであった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約1000nmであった。

【0041】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 75g/l
 酸 180g/l
 (B/A比 2.4)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 2mg/l
 ポリプロピレングリコール400 0.2g/l
 含窒素化合物³⁾ 2mg/l

1) 実施例1で用いたものと同じ

3) サラニニ化合物 (JanusグリンB)

【0042】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 1A/dm²
 めっき時間 5分間

【0043】実施例 5

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は1.8μΩ・cmであった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約500nmであった。

【0044】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 120g/l
 酸 120g/l
 (B/A比 1)
 塩素イオン 60mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 2mg/l
 含窒素化合物⁴⁾ 8mg/l

1) 実施例2で用いたものと同じ

4) チオアラビント (和光純薬工業 (株) 社製)

【0045】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 0.5A/dm²
 めっき時間 5分間

【0046】実施例 6

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があり、微孔部分の穴埋め性は良好であった。また、抵抗率は1.85μΩ・cmであった。なお、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約1000nmであった。

【0047】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 230g/l
 酸 50g/l
 (B/A比 0.22)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 1mg/l
 含窒素化合物⁵⁾ 8mg/l

1) 実施例2で用いたものと同じ

5) ポリエチレンイミン (P.E.I.-0)

【0048】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 1A/dm²
 めっき時間 5分間

【0049】比較例 1

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は無光沢で、微孔部分は銅の粒径が大きく、空隙が多いため穴埋め性は不良であった。なお、抵抗率

は1.9μΩ・cmであり、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約1000nmであった。

【0050】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 230g/l
 酸 50g/l
 (B/A比 0.22)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 30mg/l

1) 実施例1で用いたものと同じ

【0051】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 1A/dm²
 めっき時間 5分間

【0052】比較例 2

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があったが、微孔部分にポイド (空孔) が存在し、穴埋め性は不良であった。なお、抵抗率は2.0μΩ・cmであり、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約1000nmであった。

【0053】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 20g/l
 酸 200g/l
 (B/A比 10)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 0.5mg/l
 ポリエチレングリコール6000 0.1g/l
 含窒素化合物²⁾ 2mg/l

2) 実施例3で用いたものと同じ

3) 実施例4で用いたものと同じ

【0054】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 1A/dm²

めっき時間 5分間

【0055】比較例 3

下記組成の硫酸銅めっき浴を用い、下記めっき条件で、実施例1と全く同じ試料に銅めっきを行った。めっき後の外観は光沢があったが、微孔部分に表面に至るポイド (空孔) が存在し、穴埋め性は不良であった。なお、抵抗率は1.95μΩ・cmであり、平面部の銅めっき皮膜の膜厚は約800nmであった。

【0056】（めっき浴組成）

硫酸銅五水塩 20g/l
 酸 200g/l
 (B/A比 10)
 塩素イオン 40mg/l
 イオウ系化合物¹⁾ 1mg/l
 ポリプロピレングリコール400 200mg/l

2) 実施例3で用いたものと同じ

【0057】（めっき条件）

浴 温 25℃
 電流密度 2A/dm²
 めっき時間 2分間

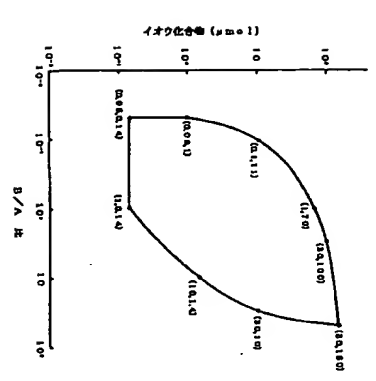
【0058】

【発明の効果】本発明の銅メッキめっき浴を利用すれば、半導体ウエハー上の微細な配線層や配線孔中に効率よく金属銅を析出させることができるので、銅または銅合金を配線材料として使用し、集積度の高い配線パターンを半導体ウエハー上に経済性良く形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 微孔配線層または微孔配線孔に金属銅を析出させるために特に好ましいイオウ系化合物添加量とB/A比の関係を示す図面。

[図1]



フロントページの続き

(72)発明者	本橋 明久	(72)発明者	丸山 恵英
	東京都大田区羽田旭町1番1号 株式会社		神奈川県横浜市港北区1-1-6 荏原ユ
	荏原製作所内		ニジライト株式会社内
(72)発明者	大野 寛二	Fターム(参考)	4K023 MA19 BA06 CA01 CA09 CB08
	神奈川県横浜市港北区1-1-6 荏原ユ		CB13 CB28 CB32 DA06 DA07
	ニジライト株式会社内		DA08
(72)発明者	石井 和夫		4K024 MA09 AB08 BB12 CA02 CA04
	神奈川県横浜市港北区1-1-6 荏原ユ		CA06 CA16
	ニジライト株式会社内		4M104 BB04 DB52 GC13 HH14 HH20
(72)発明者	君塚 亮一		SF033 HH11 MM01 PP27 QQ48 RR00
	神奈川県横浜市港北区1-1-6 荏原ユ		WW03 WW04 WW08 XX04 XX05
	ニジライト株式会社内		XX06 XX33 XX34
			35